

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000048938 A**

(43) Date of publication of application: **18.02.00**

(51) Int. Cl

H05B 3/14

(21) Application number: **11231113**

(22) Date of filing: **09.06.98**

(62) Division of application: **10160110**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **KURUMISAWA TOSHIMITSU
SUZUKI TADAMI
TOKUMITSU SHUZO
KANEKO YASUNORI
MORI YASUHISA**

(54) MANUFACTURE OF CARBON HEATING ELEMENT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heating element for a household cooking appliances and a heating element for a household heater which can be operated for a long time.

SOLUTION: This manufacturing method of a carbon heating element suitable for a household cooking appliances and a household heater which can be

operated for a long time is accomplished by performing a precursor treatment to raise temperature and heat, in an inert gas atmosphere, a molding body provided by uniformly kneading graphite carbon, a resin material of which carbon residue yield after baking is almost 100%, and ceramics having a resistivity equal to or more than $1013 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, and thereafter carrying out baking in a vacuum condition at a temperature higher than that of the precursor treatment and higher than that when operating the heating element.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-48938

(P2000-48938A)

(43)公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 05 B 3/14

H 05 B 3/14

F

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-231113

(62)分割の表示 特願平10-160110の分割

(22)出願日 平成10年6月9日(1998.6.9)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 胡桃沢 利光

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 鈴木 忠視

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素発熱体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来の構成の発熱体は、家庭用の調理機器用の発熱体や暖房器用の発熱体としては実用が困難であるという課題を有している。

【解決手段】 黒鉛炭素と、焼成後の炭素残渣収率がほぼ100%である樹脂材料と、固有抵抗が $10^{13} \mu\Omega \cdot cm$ 以上のセラミックスとを均一に混練して得られた成形体を不活性ガス雰囲気中で昇温加熱する前駆体処理を実行し、その後真空中で、少なくとも前記前駆体処理における温度より高く、かつ発熱体の動作時の温度よりも高い温度の焼成を行なうようにして、長期の動作が可能な家庭用の調理機器用や暖房器用に適した炭素発熱体の製造方法としているものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛炭素と、焼成後の炭素残渣収率がほぼ100%である樹脂材料と、固有抵抗が $1 \cdot 0^{13} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上のセラミックスとを均一に混練して得られた成形体を不活性ガス雰囲気中で昇温加熱する前駆体処理を実行し、その後真空中で、少なくとも前記前駆体処理における温度より高く、かつ発熱体の動作時の温度よりも高い温度で焼成を行なう炭素発熱体の製造方法。

【請求項2】 セラミックスは、窒化ホウ素を使用した請求項1に記載した炭素発熱体の製造方法。

【請求項3】 前駆体の処理は不活性ガス雰囲気中で少なくとも800℃以上の温度で実施する請求項1に記載した炭素発熱体の製造方法。

【請求項4】 焼成を1200℃以上で、真空中で行なうようにした請求項1に記載した炭素発熱体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭素発熱体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 炭素材料は、耐熱性、耐熱衝撃性、耐食性に優れ、かつ熱の放射率があらゆる材料で最も高く、また融点が3800℃と非常に高いため、発熱体に非常に適しているものである。従って、特に半導体製造装置の高温電気炉用の発熱体として工業化されているものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来の構成の発熱体は、家庭用の調理機器用の発熱体や暖房器用の発熱体としては実用が困難であるという課題を有している。

【0004】 つまり、固有抵抗が $1500 \sim 2000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と小さいため、必要な発熱量を得るために発熱体を太くかつ長くした上で、電流値を大きくしなければ発熱量が不足するものである。すなわち、本抵抗値の発熱体を使用した半導体製造用の高温電気炉用発熱体の消費電力は50kW程度であり、これは家庭用電源の許容量を大きく越えてしまうものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、黒鉛炭素と、焼成後の炭素残渣収率がほぼ100%である樹脂材料と、固有抵抗が $1 \cdot 0^{13} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上のセラミックスとを均一に混練して得られた成形体を不活性ガス雰囲気中で昇温加熱する前駆体処理を実行し、その後真空中で、少なくとも前記前駆体処理における温度より高く、かつ発熱体の動作時の温度よりも高い温度の焼成を行なうようにして、長期の動作が可能な家庭用の調理機器用や暖房器用に適した炭素発熱体の製造方法としているものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 請求項1に記載した発明は、黒鉛

炭素と、焼成後の炭素残渣収率がほぼ100%である樹脂材料と、固有抵抗が $1 \cdot 0^{13} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上のセラミックスとを均一に混練して得られた成形体を不活性ガス雰囲気中で昇温加熱する前駆体処理を実行し、その後真空中で、少なくとも前記前駆体処理における温度より高く、かつ発熱体の動作時の温度よりも高い温度の最終焼成を行なうようにして、長期の動作が可能な家庭用の調理機器用や暖房器用に適した炭素発熱体の製造方法としているものである。

【0007】 請求項2に記載した発明は、セラミックスとして窒化ホウ素を使用して、成形性が良く、抵抗値の調整が容易で、製造が簡単な炭素発熱体の製造方法としているものである。

【0008】 請求項3に記載した発明は、前駆体の処理は不活性ガス雰囲気中で少なくとも800℃以上の温度で実施するようにして、出発原料の樹脂材料をほぼ100%炭素化できる家庭用の調理機器用や暖房器用に適した炭素発熱体の前駆体の製造方法としているものである。

【0009】 請求項4に記載した発明は、焼成を1200℃以上で、真空中で行なうようにして、長期間の使用に対しても、炭素構造が安定しているため固有抵抗の変化が少なく、電気特性が安定し、かつ不純物の蒸発が少なくバルブの機械的強度が維持できる炭素発熱体の製造方法としているものである。

【0010】

【実施例】 以下本発明の実施例について説明する。一般に炭素は、構造がガラス状である無定形のものから六方晶の結晶構造をもつものまで高範囲な中間構造をとることが知られている。当然のことながら、固有抵抗はガラス状の状態ほど大きく、結晶性が高くなるほど小さくなり、炭化焼成温度の上昇とともにガラス状の状態から結晶性に変化することもわかっている。

【0011】 本実施例では、主成分である黒鉛炭素として黒鉛粉末を使用しており、黒鉛炭素を粘結する粘結剤として、焼成後の炭素残渣収率がほぼ100%で、焼成時の収縮率の小さい熱硬化性樹脂を使用している。炭素は、一旦、黒鉛のような結晶状態に変化してしまうと約3800℃近くまで構造的に安定であり、従って焼成時の温度や使用時の温度に対しても安定なものである。また前記粘結剤としては、発明者らが種々検討した結果、フルフリルアルコール樹脂、フルフリルアルコール/フルフラール共重合樹脂、フルフラール/フェノール共重合樹脂などのフラン系樹脂、レゾール系、ノボラックなどのフェノール系樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂などの熱硬化性樹脂化合物群より選択したモノマーまたは初期重合物が適していることが判明した。つまり前記樹脂群は、黒鉛との相溶性が非常によく成型時に黒鉛が十分に成型体中に均一に分散するものである。以上の構成とすることによって、黒鉛粉末と粘結剤とが強固に結合

して、炭化焼成後に高い機械的強度を示すものとなる。

【0012】以下本実施例の発熱体の製造方法について説明する。前記黒鉛粉末と粘結剤とをミキサー等を使用して混練して均一に分散させ、3本ロールミル等を使用して、剪断力を加えてそれらを十分に相溶・結着させて、黒鉛粉末の1次粒子表面に有機物質を物理化学的に結合させる。これを出発原料として、成形後熱処理をして発熱体としているものである。

【0013】しかしこの状態では、得られた抵抗体の固有抵抗値が小さく、またプランジャー等による押し出し成型時に離型性が極めて悪いものである。このため、所定の抵抗値と所定の形状の炭素棒を得ることができないものである。

【0014】このため発明者らは種々検討した結果、前記出発原料にセラミックスを加えると、固有抵抗値の調整が容易で、しかも成形性の良い抵抗体を成形できることを見いだしているものである。前記セラミックスとしては、黒鉛および粘結剤と均等に混ざり合って成形性がよく、押し出し成形時の摩擦抵抗が小さく離型性に優れていて、かつ不活性雰囲気中では2200°C付近までは $10^{14} \sim 10^{15} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の高い固有抵抗値を有している。窒化ホウ素が最も適しているものである。

【0015】窒化ホウ素の熱伝導率は、ステンレス鋼とほぼ同等の20~30W/(m·K)であるので、成形体全体によく熱が伝わるものである。また、窒化ホウ素は黒鉛と構造が極めてよく類似した物質である。黒鉛は六方晶系に属し、結晶の格子定数は、 $a = 2.4704 \text{ \AA}$, $c = 6.7244 \text{ \AA}$ である。一方、窒化ホウ素は同じ六方晶系に属し、 $a = 2.5044 \text{ \AA}$, $c = 6.6562 \text{ \AA}$ である。黒鉛に対する格子定数のミスマッチ Δa は 0.034 \AA であり、1.4%に過ぎないものである。また同様にミスマッチ Δc は -0.0682 \AA で、-1.0%に過ぎないものである。つまり、成形時においては黒鉛と同等に混練し分散できるものである。一般に離型剤として使用される代表的な物質である二硫化モリブデンは、600°C以上では酸化・分解しやすく、本実施例には使用できないものである。つまり摩擦係数が急激に大きくなるものである。それに対して窒化ホウ素は、1000°C付近まで摩擦抵抗が0.2付近で一定であり賦形性と離型性に富むものである。

【0016】また抵抗体として極めて重要な固有抵抗値は、黒鉛単体では $1500 \sim 2000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、発熱体というよりも導電体に近い性質のものである。一方、窒化ホウ素は不活性雰囲気中では2200°C付近までは $10^{14} \sim 10^{15} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の大きな固有抵抗値をもち、絶縁体の部類に属するものである。発明者らが種々検討した結果、発熱体の太さを直径で約1mmとし、発熱体の全長を290mmとして固有抵抗値が $10000 \sim 18000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の物質をつくるには、黒鉛を100重量部とすると、窒化ホウ素を50~100重量部とすれ

ばよいことがわかった。また、発熱体としては立ち上がり速度が速く均一に発熱する熱伝導率の高い材料が望まれるが、窒化ホウ素は、前記したようにセラミックスとしては例外的に大きな20~30W/(m·K)の熱伝導率を有しており、金属材料のステンレス鋼とほぼ同等であるので、成形性と電気抵抗の調整と熱伝導率に関して理想的な配合材料であるといえる。

【0017】要約すると、窒化ホウ素を本発熱体の原料に加えることにより、所望の高い固有抵抗値をその配合比を変えるのみで自由に設計できること、また材料の混練時に黒鉛と同じ振る舞いをするので、分散性と離型性が非常に良くなるものである。

【0018】以上のように本実施例の炭素発熱体は、出発原料として、黒鉛粉末を1~80重量部に対して、粘結剤を99~20重量部、好ましくは黒鉛粉末5~50重量部に対して、粘結剤を45~50重量部とするものである。さらに、窒化ホウ素は、黒鉛粉末5重量部に対して2.5重量部~5重量、黒鉛粉末50重量部に対して25重量部~50重量部を配合するものである。このとき、窒化ホウ素の配合量を増量すれば固有抵抗値を大きくできるものである。

【0019】また粘結剤としては、フルフリルアルコール樹脂、フルフリルアルコール/フルフラール共重合樹脂、フルフラール/フェノール共重合樹脂などのフラン系樹脂、レゾール系、ノボラックなどのフェノール系樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂などの熱硬化性樹脂化合物群より選択したモノマーまたは初期重合物を少なくとも1種類以上を含む化合物を使用するものである。これらをミキサーによって十分混練し、得られた混練物をロールミルを用いて剪断力を加えつつ、黒鉛と窒化ホウ素と有機物質とを物理化学的に結着させる。次いで、シート状に成形した後、プランジャーにより押し出し成形するものである。本実施例では、直径が0.8~2mmの丸棒またはパイプ状に押し出し成形している。この際、えた黒鉛と窒化ホウ素とは離型剤として作用し、所定の形状の炭素棒を精度よく形成できるものである。

【0020】こうして得られた成形体を適当な長さに切断した後、空気オーブン中で5~10°C/時間の昇温速度でゆっくり乾燥させながら、180°Cで1時間保持して、液体分を完全に乾燥させる。次いで、横型管状炉により、窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で5°C/時間の昇温速度で300°Cまで昇温する。この後、800°C以上好ましくは1000°Cに達するまで20°C/時間の昇温速度で昇温して、この状態で3時間保持した後、炉内で放冷して、前駆体処理を完了する。

【0021】こうして、完成した前駆体を次に焼成する。焼成の目的は、大きく分けて二つある。第一番目は、不純物を除去することである。第二番目は、実際の発熱体としての使用温度よりも高い温度で熱処理しておくことによって、長期の実使用によっても構造変化が生

じず、一定の抵抗値すなわち消費電力量を一定に維持できるようすることである。[◎]

【0022】発明者らの分析では、黒鉛とりわけ天然黒鉛のうち大半がミネラル成分を不純物として含んでいるものである。これらの不純物には、Si, Fe, Ca, Al, Kなどがある。これらが含まれている場合は、不純物のない精製した黒鉛に比べて炭素の酸化開始温度が約100°Cも低下して活性になり、炭素の発熱体としては甚だ不適当であることを確かめている。

【0023】以上述べた理由によって、前記不純物は徹底的に除去する必要がある。このため本実施例では、最終焼成の条件を、前駆体の処理温度よりも高温であるとともに、発熱体の動作温度よりも高温で、かつ減圧真空下で行うようにしているものである。具体的には1200°C以上の温度で、減圧真空下で行うようにしている。このため、不純物は除去できるものである。

【0024】またこの焼成温度とすることによって、発熱体として使用したときの特性が非常に安定するものである。すなわち、発熱体が動作中に、前駆体処理で生じたガラス状炭素が結晶へと次第に構造変化して行くこと

を防止できるものである。図1は、炭化焼成温度と体積抵抗率との関係を示す特性図である。この図から判るようく、最終焼成温度を前駆体の処理温度よりも高温で、かつ実際の動作温度よりも高温とした場合には、体積抵抗率の変化は非常に小さいものとなっている。

【0025】本実施例では、温度を1500~1600°Cとし、減圧真空下(1/1000 Torr)で最終焼成を実行した場合には、発熱体として適当な固有抵抗値である10000~18000 μΩ·cmの発熱体が得られた。

【0026】表1に、1600°Cで不活性ガス雰囲気で熱処理した場合と1600°Cで真空下(1/1000 Torr)で熱処理した場合の炭素発熱体の組成分析の結果を示している。いずれも同温度で3時間保持しているものである。この分析データから判るように、減圧真空下では余分な不純物がほぼ除去されることが証明できる。

【0027】

【表1】

(単位: ppm)

	不活性ガス雰囲気	真 空
Si	1000	<2
Fe	200	1
Ca	200	20
Al	100	2
Mg	100	0.2
K	20	<2

【0028】次に、本実施例によって製造した炭素発熱体として完成させたものについて、発熱体としての特性のチェックを実行した結果を説明する。実験に使用したサンプルは、発熱体を外径10mm前後で肉厚1mm程度の太さの石英管に入れ、真空に排気した後、瞬間に1400°Cで加熱して保管中に炭素発熱体に付着した不純物と水分とを除去し、この後にアルゴンガスを600Torr封入して製造している。この発熱体の特性は、固有抵抗が18000 μΩ·cm、発熱体の直径は1.2mm、発熱長は280mmのもので、100V-380Wで発熱温度が1200°Cであった。このサンプルについて100Vで2分通電-2分休止のサイクル試験を行ったところ、通電時間が8760時間(1年相当)で断線することなく、また消費電力量の変化も初期に比べて10%以内の耐久性が高い発熱体を得ることができた。

⑤

【0029】また、炭素発熱体は放射率が0.8と大きいため、オーブンレンジのように庫内が大きく、放射熱により加熱する調理器の発熱体に適しているものである。例えば、本発熱体をオーブンレンジに組み込んだ場合、同じ消費電力量でトーストを焼いた場合、従来6分かかっていたものが、半分の3分で調理できるものである。このため、本実施例の炭素発熱体を使用した場合には、大幅なエネルギーの節約になるものである。また、電気暖房器の発熱体として用いた場合、発熱体から10cm離れた場所を室温に比べて35°C上昇させるためには、当発熱体の消費電力が167Wであるのに対して、従来のヒーター例えばNi-Crを発熱体とした石英管ヒーターでは186Wを必要とした。つまり本実施例の発熱体を使用した場合には、約10%の消費電力の節約ができるものである。

【0030】

【発明の効果】請求項1に記載した発明は、黒鉛炭素と、焼成後の炭素残渣収率がほぼ100%である樹脂材料と、固有抵抗が $10^{13} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上のセラミックスとを均一に混練して得られた成形体を不活性ガス雰囲気中で昇温加熱する前駆体処理を実行し、その後真空中で、少なくとも前記前駆体処理における温度より高く、かつ発熱体の動作時の温度よりも高い温度の焼成を行なうようにして、長期の動作が可能な家庭用の調理機器用や暖房器用に適した炭素発熱体の製造方法が実現できるものである。

【0031】請求項2に記載した発明は、セラミックスとして窒化ホウ素を使用して、成形性が良く、抵抗値の調整が容易で、製造が容易な炭素発熱体の製造方法が実現できるものである。

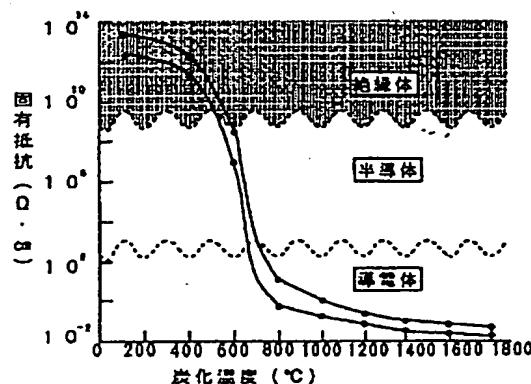
【0032】請求項3に記載した発明は、前駆体の処理は不活性ガス雰囲気中で少なくとも800°C以上の温度で実施するようにして、出発原料の樹脂材料を95%以上炭素化できる家庭用の調理機器用や暖房器用に適した炭素発熱体の前駆体の製造方法が実現できるものである。

【0033】請求項4に記載した発明は、焼成を1200°C以上で、真空中で行なうようにして、長期間の使用に對しても、炭素構造が安定しているため固有抵抗の変化が少なく電気特性が安定し、かつ不純物の蒸発が少なくバルブの機械的強度を維持できる炭素発熱体の製造方法が実現できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例である炭素発熱体の温度と抵抗値との関係を示す特性図

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 德満 修三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 金子 康典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 森 泰久

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内